

RADIATION-CURABLE, PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

Patent number: JP1156386
Publication date: 1989-06-19
Inventor: UEHARA TOSHISHIGE; others: 04
Applicant: HITACHI CHEM CO LTD
Classification:
- international: C09J3/14
- european:
Application number: JP19870314850 19871211
Priority number(s):

Abstract of JP1156386

PURPOSE: To realize formation of a radiation-curable, pressure-sensitive adhesive compsn. which exhibits less polymn. shrinkage and excellent adhesive properties, by adding a particular chain transfer agent and a particular thermal polymn. inhibitor to an adhesive compsn. comprising as a main component a liq. oligomer having a particular structure.

CONSTITUTION: A thiol compd. of 1-30pts.wt. having 2 functional groups per molecule and a thiol compd. having at least 3 functional groups per molecule and 0.001-10pts.wt. thermal polymn. inhibitor are added to 100pts.wt. adhesive compsn. contg. in an amt. of at least 50wt.% 1,2-polybutadiene oligomer which has an unsatd. double bond having an electron donating substituent at each of both terminals of the molecule, being liq., and has side chain vinyl groups at least 70% of which has been hydrogenated. Pref. representative examples of the thiol compd. having 2 functional groups per molecule include 1,4- butanediol dithiopropionate and ethylene glycol dithioglycolate. Pref. representative examples of the thiol compd. having at least 3 functional groups per molecule include trimethylolpropane tris(thioglycolate).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平1-156386

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)6月19日

C 09 J 3/14

J B T

7038-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 放射線硬化型感圧性接着剤組成物

⑰ 特 願 昭62-314850

⑱ 出 願 昭62(1987)12月11日

⑲ 発 明 者 上 原 寿 茂 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 山 口 豊 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 太 田 共 久 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 土 橋 明 彦 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

放射線硬化型感圧性接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 電子供与性置換基を持つ不飽和2重結合を分子の両末端に有し、液状で側鎖のビニル基が70%以上水添された1, 2-ポリブタジエンオリゴマーを少なくとも50wt%以上含む接着剤組成物100重量部に対して、1分子中に官能基を2個有するチオール化合物と官能基を3個以上有するチオール化合物をそれぞれ1~30重量部、熱重合禁止剤を0.001~10重量部配合して成る放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

2. 電子供与性置換基を持つ不飽和2重結合がアリルエーテル基、アリルチオエーテル基、ビニルエーテル基またはビニルチオエーテル基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 液状水添1, 2-ポリブタジエンオリゴマーが50℃で50,000cps以下の粘度を有するオリゴマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。

4. 液状水添1, 2-ポリブタジエンオリゴマーが重量平均分子量で1,000~10,000のオリゴマーである特許請求の範囲第1~第3項のいずれか1項記載の組成物。

5. 液状水添1, 2-ポリブタジエンオリゴマーが鎖延長剤として、トリレンジイソシアナートまたはトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートを、不飽和2重結合の付与剤としてアリルアルコールを用いて得られたオリゴマーである特許請求の範囲第1~第4項のいずれか1項記載の組成物。

6. 1分子中に官能基を2個有するチオール

化合物が1, 4-ブタンジオールジチオプロピオネート、1, 6-ヘキサンジオールジチオプロピオネートまたはエチレングリコールジチオグリコレートであり、1分子中に官能基を3個以上有するチオール化合物がトリメチロールプロパントリス-（チオグリコレート）、トリメチロールプロパントリス-（ β -チオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス-（チオグリコレート）またはペンタエリスリトールテトラキス-（ β -チオプロピオネート）である特許請求の範囲第1～第5項記載のいずれか1項記載の組成物。

7. 熱重合禁止剤がニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩またはニトロソフェニルヒドロキシルアミノアンモニウム塩である特許請求の範囲第1～第6項記載のいずれか1項記載の組成物。

3

塗布したものに電離性放射線を照射することによって基材上で高分子量化するものである。

しかし、この方法では、分子中にランダムに官能基を付与した低分子量オリゴマーを主成分とするため、高重合度のポリマーと比べて、重合収縮が大きく、そのためにフィルムにしわやねじれが生じる原因となる。その上に破断延びや引張弾性率が小さく、その結果接着性の乏しい接着テープしか得られなかった。また、このようなオリゴマーの重合収縮を緩和するためにメルカプト基等を有する連鎖移動剤を添加すること等が試みられてきた（特許第1307060号明細書）。また、接着性を出すためポリマーを微量添加したり（特開昭60-255873号公報）、極性モノマー等の添加（特公昭60-25070号公報）も試みられてきた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、分子中の両末端に官能基を有する低分子量オリゴマーと3官能以上の多官能の連

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は感圧性接着テープ類等に用いられる放射線硬化型感圧性接着剤組成物に関し、特に表面保護フィルム用に適した放射線硬化型感圧性接着剤組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、感圧性接着テープ類は、主として天然ゴムや合成ゴム等の高分子量重合体を適当な有機溶剤に溶解し、この溶液をプラスチックフィルム等の基材に塗布し、乾燥することによって製造されてきた。しかしながら、塗工上の制約から溶液粘度を低くする必要があり、そのため多量の希釈溶剤を必要とした。

近年、省資源、省エネルギー、無公害および安全性といった見地から無溶剤化が検討されている。無溶剤が対策の一つとして、液状オリゴマーを利用した放射線硬化型接着剤がある。かかる接着剤は、比較的低分子量の液状オリゴマーを基材上に

4

鎖移動剤を組み合わせても、重合収縮はもちろん、接着力などの特性面などで高重合度のポリマーに遠く及ばなかった。

また、ポリマーを微量添加して重合収縮や接着力などの特性を向上させる方法は、上述した問題点を本質的に解決し得ないうえ、粘度が著しく高くなるため、無溶剤塗工に大きな障害となった。

従って、本発明は、前記の問題点を解消し、重合収縮が小さく、接着特性に優れた放射線硬化型感圧性接着剤を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、特定の構造を有する液状オリゴマーを主成分とする粘着剤組成物に、特定の連鎖移動剤と特定の熱重合禁止剤を特定の割合で配合することによって前記の問題点を解決したものである。

すなわち本発明は、電子供与性置換基を持つ不飽和2重結合を分子の両末端に有し、液状で側鎖のビニル基が70%以上水添された1, 2-ポリブタジエンオリゴマーを少なくとも50wt%以

5

6

上含む接着剤組成物100重量部に対して、1分子中に官能基を2個有するチオール化合物と1分子中に官能基を3個以上有するチオール化合物をそれぞれ1～30重量部、熱重合禁止剤を0.001～10重量部配合して成る放射線硬化性感圧性接着剤組成物に関する。

次に、本発明の接着剤組成物に使用する成分について詳述する。

本発明に用いる電子供与性置換基を持つ不飽和2重結合を分子の両末端に有し、液状で側鎖のビニル基が70%以上水添された1, 2-ポリブタジエンオリゴマーは、その骨格構造が、通常のリビングアニオン重合などによって得られるポリブタジエンであって、分子の両末端に存在する水酸基をジイソシアナートを介して、電子供与性置換基を持つ不飽和2重結合を有する化合物、例えばアリルアルコール、アリルメルカプタン等と反応させることによって得られる。電子供与性置換基を持つ不飽和2重結合としては、例えば、ビニルチオエーテル、ビニルエーテル、プロベニルエー

テル、アリルエーテル、ビニルカルバメート、アリルカルバメート、スチレン等が有するような不飽和2重結合を挙げることができる。

これらの不飽和2重結合を有するオリゴマーの中でも、特に良好な結果が得られるのは、メルカプト基との反応性が高いアリルエーテル、アリルチオエーテルが有するような2重結合を有するものであり、これらはアリルアルコール、アリルメルカプタンなどを用いて導入することができる。

また鎖延長に使用されるジイソシアナートとしては、ガラス転移温度が粘着剤として適切で、かつ可とう性を有するトリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナートが特に優れている。これらの代替品として、例えばヘキサメチレンジイソシアナートを使用した場合、高温下での接着力や絞り性が悪化するすることがある。

これらのオリゴマーは単独または2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのオリゴマーは、無溶剤のまま基材に塗工し、放射線硬化させるた

7

めには、室温～80℃の温度で液状でなければならない。そして、粘度が50℃で50, 000cps以下であるものがさらに塗工に適している。また、オリゴマーの重量平均分子量は、1, 000～10, 000であるのが好ましい。オリゴマーの分子量が、重量平均で10, 000を超えると、塗工可能温度上限の80℃で液状になりにくく、また、1, 000未満では、接着力等がポリマーより小さくなる。

本発明における粘着剤組成物は、前記のオリゴマーもしくは前記オリゴマーと通常の粘着剤組成物に配合して用いる粘着付与剤、調整剤、安定剤、希釈剤等の添加剤、配合剤とから成る組成物である。このようなものとして、例えば、界面特性の向上を目的とする酸性基含有モノマー、希釈用のモノマー、粘着付与剤等の添加剤、酸化防止剤等の安定剤、放射線硬化促進剤、紫外線吸収剤、溶剤等を挙げることができる。これらは、執効に応じて、その種類、組み合わせ、使用量等を適宜選定、調節して用いることができる。

8

本発明に使用する連鎖移動剤のうち、1分子中に官能基を2個有するチオール化合物としては、例えば1, 4-ブタンジオールジチオプロピオネート、1, 6-ヘキサジオールジチオプロピオネート、エチレングリコールジチオグリコレート等が挙げられる。また、1分子中に官能基を3個以上有するチオール化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(β-チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)等が挙げられる。これら両チオール化合物は放射線硬化時に架橋分散させる目的で配合され、両成分とも必須である。これらはそれぞれ、単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。その配合量は粘着剤組成物100重量部に対してそれぞれ1～30重量部の範囲で選択するが、この量が0.5重量部未満であると、架橋分散の効果が不充分となり、30重量部を超えると硬

化が不十分となり、凝集力不足で、接着特性に悪影響を与える場合がある。重合収縮を緩和させる目的では2官能チオールを5重量部以上、粘着剤の凝集力を重視する場合は3官能性チオールを5重量部以上配合することが好ましい。

また本発明で用いることのできる熱重合禁止剤としては、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩やニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩などのニトロソ系重合禁止剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノエチルエーテル、ベンゾキノンなどのキノン類、N, N-ジフェニルピクリルヒドラジル(DPPH)、トリフェニルメチルなどのラジカル捕獲剤、ベンゾトリアゾール系の酸化防止剤がある。これらの熱重合禁止剤は単独で用いてもよいし、2種以上を混合してもよいが、それらの添加総量は樹脂固型分100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは、0.01~3重量部である。

この量が少ないと禁止期間が短くなり過ぎるし、

多過ぎると放射線重合性を阻害したり、未反応物が接着剤の凝集性の劣化を招くことがある。

本発明の接着剤組成物は、前記のような各種成分を配合して得られる。この接着剤組成物をポリエチレンフィルム等の基材フィルムに適切な塗布厚になるように塗布し、次いで、放射線を照射して硬化し、接着テープとすることができる。

本発明でいう放射線とは、活性エネルギー線であり、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、加速電子線のような電離性放射線をいう。この電離性放射線の線量は、通常0.5~50 Mradの範囲で使用できるが、1~10 Mrad程度が望ましい。なお、照射する際に、照射雰囲気注意到注意を要する場合がある。つまり、発生したラジカルは、通常空気中の酸素によって阻害されるので、場合によっては窒素等の不活性ガスを用いて適当な酸素濃度にする必要がある。

(作用)

本発明の接着剤組成物を用いて得られる接着テ

1 1

ープは重合収縮が小さく、高接着力を有している。その発現理由は必ずしも明確ではないが、電子供与性置換基を持つ不飽和2重結合とチールラジカルとの選択反応性の高さに起因するものと考えられる。アクリルなどの不飽和2重結合の場合、放射線照射によって生じたチールラジカルとの反応性が高いが、自身のビニル重合も高比率で起きているため、その架橋構造が直線的にならない。一方、アリルエーテルのような電子供与性置換基を持つ不飽和2重結合の場合、2官能チオール化合物と反応するとビニル重合性は低いために、架橋構造は網目構造をとらずに、1次元的に延びた高分子量物となるため、重合収縮の小さい高接着力の粘着剤が得られるものと考えられる。

(実施例)

次に実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

放射線硬化型オリゴマー製造法

1 2

(オリゴマーA)

両末端水酸基型液状水添1, 2-ポリブタジエン(日本曹達製、商品名GI-1000、分子量約2600、側鎖のビニル基の水添率95%以上)1モルに対してトリレンジイソシアナート(以下TDIと略記する)2モルを混合し、ジブチルチンジラウリレートに触媒として80℃で5時間加熱した後、アリルアルコールを2モル加え、再び80℃で4時間加熱した。得られたオリゴマー(以下オリゴマーAを記す)は50℃で8,000cpsの粘度で、 $M_n=3,100$ 、 $M_w=5,300$ の分子量を有していた。

(オリゴマーB)

TDIの代りにTMDI(トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート)を2モル加えた以外はオリゴマーAの場合と同様にして合成した。得られたオリゴマーの M_n 、 M_w はオリゴマーAとほぼ同様であった。

1 3

1 4

(オリゴマーC)

GI-1000 2モルに対してトリレンジイソシアナート3モル、アリルアルコール2モルの比率でオリゴマーAの場合と同様にしてオリゴマーCを合成した。このオリゴマーは50℃で50,000cpsの粘度で、 $M_n = 5,900$ 、 $M_w = 9,000$ の分子量を有していた。

(オリゴマーD)

アリルアルコールの混合量を2モルから1モルに減らした以外は前記オリゴマーAの場合と同様にしてオリゴマーDを得た。

(オリゴマーE)

GI-1000の側鎖のビニル基の水添率が60%のものを使用して、前記オリゴマーAの場合と同様にしてオリゴマーEを得た。

(実施例1, 2)

オリゴマーA, Bそれぞれ100部に対し、1,

6-ヘキサンジオールジチオプロピオネート5重量部、トリメチロールプロパントリス- β -チオプロピオネート)10重量部、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.1重量部を加えて接着剤組成物とした。(実施例1, 2)

(実施例3)

1, 6-ヘキサンジオールジチオプロピオネートを10重量部、トリメチロールプロパントリス- β -チオプロピオネートを10重量部使用した以外は実施例1と同様にして接着剤組成物を得た。

(実施例4)

オリゴマーA100重量部に対し、1, 4-ブタンジオールジチオプロピオネート5重量部、トリメチロールプロパントリス- β -チオグリコレート)10重量部、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.3重量部を加えて実施例1と同様にして接着剤組成物を得た。

15

(実施例5)

オリゴマーA100重量部に対し、エチレンジグリコールジチオグリコレート10重量部、ペンタエリスリトールテトラキス- β -チオプロピオネート)10重量部、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.1重量部を加えて接着剤組成物とした。

(実施例6)

オリゴマーAの代わりにオリゴマーCを使用した以外は実施例1と同様にして接着剤組成物を得た。

(比較例1, 2)

オリゴマーAの代わりにオリゴマーD, Eを使用して実施例1と同様にして接着剤組成物を得た。

(比較例3)

オリゴマーA100重量部に対してニトロソフ

17

16

フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.1重量部のみを加えて接着剤組成物とした。

(比較例4, 5)

実施例1において、チオール化合物として1, 6-ヘキサンジオールジチオプロピオネート15重量部(比較例4)、トリメチロールプロパントリス- β -チオグリコレート)15重量部(比較例5)を配合し接着剤組成物とした。

(比較例6)

ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩を配合しないで接着剤組成物とした以外は実施例1と同様にして配合物を得た。

応用例

これらの組成物をポリエチレンフィルム(厚さ60 μ m)に塗布厚が10 μ mになるように無溶剤のまま塗布し、加速電圧200kV、ビーム電流10mAの電子線照射装置(リニアフィラメン

18

ト型、Energy Science Inc. 製、商品名エレクトロカーテン)で窒素ガス雰囲気(O₂濃度500ppm)下で6Mrad照射し、粘着フィルムを製作した。この粘着フィルムをSUS-430BA板に貼付し、テンシロン型引張試験機で接着力試験を行った(測定温度20℃、引張速度200mm/分)。またこのサンプルの電子線照射前後のフィルム面積を測定し、重合収縮のめやすとした。結果を第1表に示す。

第1表

	接着力	
	(g/25mm, 10μ)	重合収縮率(%)
実施例1	620	98
実施例2	600	95
実施例3	650	99
実施例4	570	90
実施例5	550	89
実施例6	710	100
比較例1	粘着剤凝集破壊で全面移行	
比較例2	190	73
比較例3	粘着剤凝集破壊で全面移行	
比較例4	粘着剤凝集破壊で全面移行	
比較例5	550	77
比較例6	配合後約2時間でゲル化、塗工不能	

$$\text{重合収縮率}(\%) = \frac{\text{電子線照射後の試料面積}}{\text{電子線照射前の試料面積}} \times 100$$

19

20

〔発明の効果〕

本発明の放射線硬化型感圧性接着剤組成物は、重合収縮が小さく、高接着力を有している。

代理人 弁理士 廣瀬 章



21

第1頁の続き

⑦発 明 者 萩 原 裕 之 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下
館研究所内